



MD 4321 B1 2015.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4321** (13) **B1**  
(51) Int.Cl.: *C23F 11/10* (2006.01)  
*C23F 11/12* (2006.01)  
*C07F 15/02* (2006.01)  
*C07F 3/00* (2006.01)  
*C07C 65/10* (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

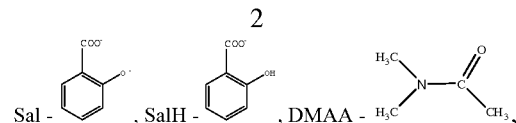
<b>In termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului</b>	
<p>(21) Nr. depozit: a 2014 0007 (22) Data depozit: 2014.01.21</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2015.01.31, BOPI nr. 1/2015</p>
<p>(71) Solicitanți: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD</p> <p>(72) Inventatori: GORINCIOI Viorina, MD; TURTĂ Constantin, MD; PARȘUTIN Vladimir, MD; ȘOLTOIAN Nicolae, MD; COVALI Alexandr, MD; CERNÎȘEVA Natalia, MD</p> <p>(73) Titulari: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD</p>	

(54) Inhibitor de coroziune a oțelului în apă

(57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la domeniul protecției anticorozive a metalelor în apă și poate fi utilizată pentru inhibarea coroziunii în sistemele închise din conducte de oțel.

Conform invenției, se revendică aplicarea compusului coordinativ salicilat heteronuclear cu formula  $[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMAA})_4]_n$ , unde:



în calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă, în concentrație de 0,05...0,75 g/l.

Revendicări: 1

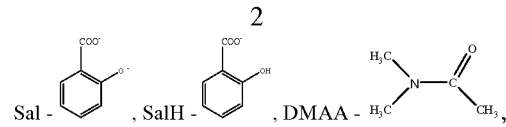
MD 4321 B1 2015.01.31

**(54) Inhibitor of steel corrosion in water****(57) Abstract:**

1

The invention relates to the field of metal protection from corrosion in water and can be used for corrosion inhibition in closed steel pipeline systems.

According to the invention, the use of a heteronuclear salicylate coordinative compound of the formula  $[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMAA})_4]_n$  is claimed, wherein:



as an inhibitor of steel corrosion in water, at a concentration of 0.05...0.75 g/l.

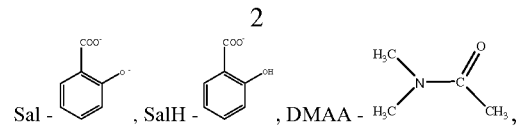
Claims: 1

**(54) Ингибитор коррозии стали в воде****(57) Реферат:**

1

Изобретение относится к области защиты металлов от коррозии в воде и может быть использовано для ингибирования коррозии в замкнутых системах стальных трубопроводов.

Согласно изобретению, заявляется применение гетероядерного салицилатного координационного соединения формулы  $[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMAA})_4]_n$ , где:



в качестве ингибитора коррозии стали в воде при концентрации 0,05...0,75 г/л.

П. формулы: 1

**Descriere:**

Invenția se referă la domeniul protecției anticorozive a metalelor în apă și poate fi utilizată pentru inhibarea coroziunii în sistemele închise din conducte de oțel.

5 Este cunoscut faptul că apa naturală sau cea tehnică conține ioni de  $\text{Cl}^-$  și  $\text{SO}_4^{2-}$  și este un mediu destul de agresiv, în care coroziunea oțelului decurge cu o viteză relativ mare. De exemplu, apa din conductele de apă din mun. Chișinău conține (mg/l):  $\text{Ca}^{2+}$  - 72,5,  $\text{Mg}^{2+}$  - 19,5,  $\text{HCO}_3^-$  - 97,6,  $\text{SO}_4^{2-}$  - 203,7,  $\text{Cl}^-$  - 56,7, conținutul total al sărurilor fiind de 0,457 g/l. Viteza de coroziune a oțelului „Ст. 3” la expunerea lui în astfel de apă timp de 8 ore este mare, atingând valoarea de 21,0  $\text{g/m}^2 \cdot 24$  ore. La mărirea timpului de expunere viteza de coroziune se micșorează (de exemplu până la 12  $\text{g/m}^2 \cdot 24$  ore la expunerea timp de 24 ore, 6,6  $\text{g/m}^2 \cdot 24$  ore la expunerea timp de 72 ore, 4  $\text{g/m}^2 \cdot 24$  ore la expunerea timp de 240 ore), datorită formării pe suprafața supusă coroziunii a unei pelicule oxido-hidroxidice din produsele coroziunii, precum și depunerii calcitului  $\text{CaCO}_3$  (Паршутин В. В., Шолтоян Н. С., Сидельникова С. П., Володина Г. Ф. Ингибирование бороглоуконатом кальция коррозии углеродистой стали Ст. 3 в воде. Коррозия в условиях естественной аэрации и принудительной конвекции. Электронная обработка материалов, 1999, № 5, p. 42-56).

15 Ionii de  $\text{SO}_4^{2-}$  cauzează o coroziune totală destul de uniformă, dar în prezența ionilor de  $\text{Cl}^-$  (ca agent de activare) provoacă pe suprafața internă a țevilor pitinguri adânci, care în cazul dezvoltării pe transversală poate duce la situații accidentale. În plus, fierul ionizat se acumulează în apă, diminuând calitatea acesteia.

20 Este cunoscută aplicarea aldehidei salicilice,  $\text{HO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ , pentru protecția cuprului în soluții bazice (gradul de protecție Z ajunge la 88% în soluția 2N de  $\text{NaOH}$ ) și în soluții de persulfat de potasiu [1].

25 Dezavantajul acestui inhibitor constă în aceea că la mărirea concentrației bazei procesul de inhibare devine nestabil din cauza instabilității complexilor obținuți. Pe lângă aceasta, inhibitorul indicat nu protejează suprafața oțelului în apă.

Se cunoaște utilizarea acidului 2-hidroxibenzoic (salicilic) în calitate de inhibitor de coroziune a fierului și oțelului-carbon în acidul sulfuric. Astfel, la coroziunea fierului în acid 2,2 N la 20°C și la concentrația inhibitorului de 1,6% (16 g/l) gradul de protecție constituie 19%, iar la coroziunea oțelului-carbon în acid de 15% și concentrația inhibitorului de 5% (50 g/l) gradul de protecție constituie 66,5% [2].

Dezavantajul inhibitorului constă în utilizarea concentrațiilor mari ale acestuia, iar gradul de protecție a metalului corodat nu este suficient.

35 Este cunoscut că acidul acetilsalicilic (de la 10...60 mg/l) la o concentrație de 60 mg/l reduce viteza de coroziune a oțelului de 2 ori [3].

Dezavantajul constă în faptul că această reducere nu este suficientă pentru micșorarea coroziunii.

40 Este cunoscut inhibitorul migrațional al coroziunii armăturii de oțel în beton care conține sare a acidului azotos în concentrație de 15...75% de masă, sare a acidului benzoic sau acidului benzoic substituit în concentrație de 15...75% de masă și un agent tensioactiv în concentrație de 1...15% de masă [4].

Dezavantajul acestuia constă în utilizarea concentrațiilor mari, mai ales când sunt utilizate în sistemele închise din conducte de oțel.

45 Este cunoscut faptul că salicilatul de sodiu, adăugat la filmul de latex, reduce semnificativ viteza de coroziune a oțelului la coroziunea atmosferică; și ftalatul de sodiu poate fi folosit pentru inhibarea coroziunii oțelului în apă distilată și apă de canalizare [5].

Dezavantajul acestor inhibitori de coroziune constă în aceea că acționează la o temperatură care nu depășește 60°C. În plus, proprietățile de protecție ale soluțiilor sărurilor acizilor aromatici în prezența ionilor de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  și  $\text{NO}_3^-$  se reduc, deoarece aceștia acționează negativ (distructiv) asupra peliculei protectoare, ce se formează pe oțel în prezența inhibitorilor.

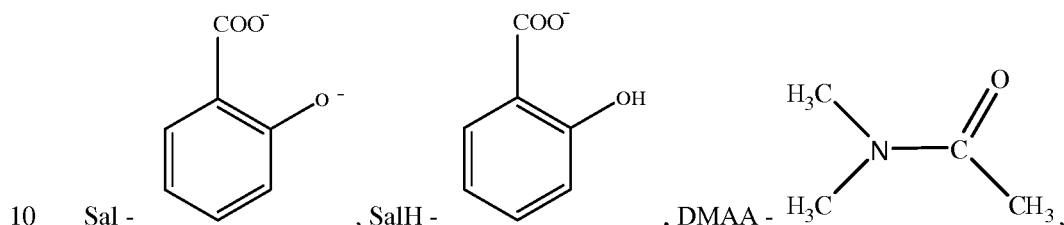
50 În calitate de cea mai apropiată soluție servește aplicarea salicilatului de sodiu în calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în medii neutre [6]. Acesta este destul de efectiv, deși puțin mai slab decât benzoatul de sodiu utilizat pe scară largă, care asigură o protecție într-o gamă mai largă de temperaturi și valori ale pH-ului.

55 Dezavantajul acestui inhibitor constă în aceea că sunt necesare concentrații destul de mari. Astfel, concentrația minimă de protecție a salicilatului de sodiu pentru oțel-10 în apă distilată

este de aproape 0,13 g/l, iar în apa de robinet – de 8 g/l. Mai mult decât atât, cu cât este mai mare conținutul de carbon în oțel, cu atât este mai mare concentrația minimă de protecție. Astfel, pentru protecția oțelului "Y8" în apă distilată aceasta ajunge aproape de 1,3 g/l, iar în apa de robinet – de 128 g/l.

5 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în mărirea rezistenței la coroziune a sistemelor închise de conducte din oțel, prin care se pompează apă.

Problema se soluționează prin aceea că se propune aplicarea compusului coordinativ salicilat heteronuclear cu formula  $[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMAA})_4]_n$ , unde:



în calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă, în concentrație de 0,05...0,75 g/l.

Rezultatul tehnic al soluției propuse este reducerea semnificativă a pierderilor cauzate de coroziune și creșterea duratei de utilizare a conductelor din oțel.

15 Obținerea compusului coordinativ  $[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMAA})_4]_n$   
3,76 g (9,88 mmol) de  $\text{Sr}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})_2 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$  se dizolvă în metanol, apoi la agitare continuă se adaugă 1 g (2,47 mmol) de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . După 30 min amestecul reactant se filtrează și se usucă pe o baie de apă. La masa obținută se adaugă amestec de solvenți THF/DMAA. Se agită 20 min la temperatura camerei. Se obține o soluție roșie-vișinie, care se  
20 filtrează și se lasă la temperatura camerei pentru cristalizare. Se formează cristale de culoare roșie, în formă de prisme dreptunghiulare. Rândamentul – 2,56 g (86% – calculat față de sarea de stronțiu), (Горинчой В. В., Туртэ К. И., Симонов Ю. А., Шова С. Г., Липковский Я., Шофрански В. Н. Гетероядерные {Fe-Ba, Fe-Sr} салицилатные комплексы. Синтез, строение и физико-химические свойства. Координационная химия, 2009, т. 35, № 4, р. 283-290).

25 Compusul dat se aplică ca substanță biologic activă pentru cultivarea tulpinii de fungi *Penicillium funiculosum* CNMN FD 11 (brevetul MD 4158 B1 2012.03.31), adăugarea în mediul nutritiv în calitate de biostimulator a compusului coordinativ  $[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMAA})_4]_n$  0,00001% stimulează asimilarea microelementelor care activează procesele metabolice din microorganismul dat.

Exemplu de realizare a invenției

35 Testul de coroziune se efectuează pe mostre de mărimea 50×25×3 mm prin imersie completă în soluție, la aceeași adâncime cu acces de aer. Rugozitatea lor inițială se înlătură prin lustruire. Pierderile de masă în urma coroziunii se înregistrează gravimetric. Efectul acțiunii inhibitorului se evaluează cantitativ după viteza de coroziune  $k_1$ , g/m<sup>2</sup>·24 ore și după valoarea coeficientului de franare  $\gamma = k/k_1$ , unde  $k_1$ ,  $k$  – viteza de coroziune a metalului cu inhibitor și, respectiv, în absența acestuia. Acest raport arată de câte ori scade viteza de coroziune în urma acțiunii inhibitorului.

40 Indicii cu privire la influența concentrației inhibitorului și a timpului de testare asupra parametrilor procesului de coroziune a oțelului "Ст. 3" în apă sunt prezentați în tabel.

Din datele prezentate în tabel se observă că cel mai mare efect se atinge în cazul utilizării inhibitorului revendicat – compusul coordinativ salicilat heteronuclear cu formula  $[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMAA})_4]_n$  în concentrație de 0,05...0,75 g/l. Astfel, la concentrația inhibitorului de 0,5 g/l la 24 și 72 ore de testări pierderile se micșorează de 11,1 și, respectiv,  
45 10,7 ori.

Cantitatea de inhibitor introdus în mediul coroziv joacă un rol important. Limita minimă a acestuia reprezintă concentrația de 0,05 g/l, când valoarea coeficientului de frânare nu depășește 5,7, iar introducerea în mediul de coroziune a unor cantități mai mici de inhibitor micșorează coroziunea nesemnificativ.

50 Limita maximă a concentrației inhibitorului se consideră 0,75 g/l, deoarece la mărirea concentrației peste 0,75 g/l pierderile corozive se schimbă puțin, însă cresc cheltuielile și solubilitatea sa este limitată.

5 Influența concentrației inhibitorului asupra parametrilor procesului de coroziune a oțelului  
“Ст. 3” în apă

Concentrația inhibitorului, g/l	Timpul de expunere, $\tau$ , ore	Viteza de coroziune, $k, k_1, \text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ ore}$	Coefficientul de franare, $\gamma = k/k_1$
0	8	21,0	-
	24	12,0	-
	72	6,6	-
	240	4,0	-
0,05	8	3,8	5,5
	24	2,1	5,7
	72	1,4	4,7
	240	0,85	4,2
0,1	8	3,0	7,0
	24	1,67	7,2
	72	0,89	7,5
	240	0,65	6,2
0,25	8	2,85	7,4
	24	1,5	8,0
	72	0,86	7,7
	240	0,78	5,1
0,5	8	2,1	10,0
	24	1,08	11,1
	72	0,62	10,7
	240	0,7	5,7
0,75	8	2,05	10,2
	24	1,0	12,0
	72	0,6	11,0
	240	0,68	5,9

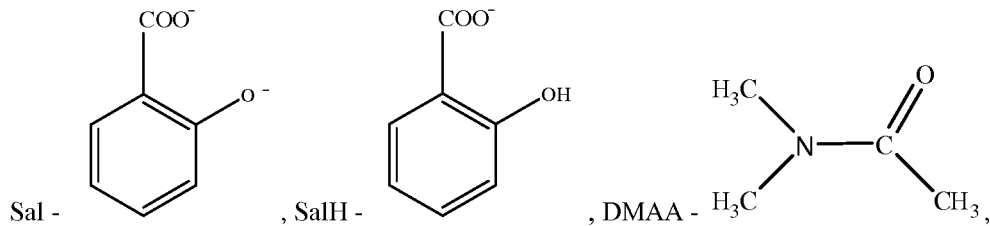
Astfel, este propusă aplicarea unui inhibitor de coroziune a oțelului în apă eficient și ecologic, care permite de a reduce în mod semnificativ pierderile corozive.

**(56) Referințe bibliografice citate în descriere:**

1. Алцыбеева А. И., Левин С. З. Ингибиторы коррозии металлов. Ленинград, Химия, 1968, р. 85
2. Алцыбеева А. И., Левин С. З. Ингибиторы коррозии металлов. Ленинград, Химия, 1968, р. 55
3. Прокофьева Г. Н., Путивальский В. В., Винарчик Я. Об увеличении срока службы оборудования в замкнутых системах водоснабжения. Вестник Киевского политехнического института, 1981, № 18, р. 52-53
4. RU 2413038 С1 2011.02.27
5. Балезин С. А. Ингибиторы коррозии и их применение. Ленинград, 1958, р. 13
6. Богатырева Е. В., Балезин С. А. Салицилат натрия как замедлитель коррозии стали в нейтральных средах. Журнал прикладной химии, 1959, т. 32, № 5, р. 1071-1076

**(57) Revendicări:**

Aplicare a compusului cu formula  $[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMAA})_4]_n$ , unde:



în calitate de inhibitor de coroziune a oțelului în apă, în concentrație de 0,05...0,75 g/l.

**Șef secție:**

IUSTIN Viorel

**Examinator:**

LEVIȚCHI Svetlana

**Redactor:**

LOZOVANU Maria

**RAPORT DE DOCUMENTARE**

I. Datele de identificare a cererii

(21) Nr. depozit: a 2014 0007 (32) Data de prioritate recunoscută:  
 (22) Data depozit: 2014.01.21 Raport de documentare internațională:  da  
 (71) Solicitant: **INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD**  
 (54) **Titlul: Inhibitor de coroziune a oțelului în apă**

II. Clasificarea obiectului invenției:

(51) **Int.Cl:** *C23F 11/10* (2006.01) *C07F 3/00* (2006.01)  
*C23F 11/12* (2006.01) *C07C 65/10* (2006.01)  
*C07F 15/02* (2006.01)

III. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)

**MD - Intern « Documentare Invenții »** (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stanga/dreapta):

a) *C23F 11/10 C07F 3/00 C23F 11/12 C07C 65/10 C07F 15/02*  
 b) termeni caracteristici în limba română: "inhibitor coroziune", oțel, salicilat, salicilic, hidroxibenzoic, "fier stronțiu", dimetilacetamidă

**"Worldwide" (Espacenet):**

a) *C23F 11/10 C07F 3/00 C23F 11/12 C07C 65/10 C07F 15/02*  
 b) termeni caracteristici în limba engleză: "steel corrosion", "inhibition corrosion", "salicylate complex", "salicylate dimethylacetamide", "iron strontium", "hydroxybenzoic complex"

**EA, CIS (Eapatis), FIPS(RU), SU:**

a) *C23F 11/10 C07F 3/00 C23F 11/12 C07C 65/10 C07F 15/02*  
 b) termeni caracteristici în limba rusă: «ингибитор коррозии», «коррозия стали», «салицилатные комплексы», «стронций железо», «салицилат диметилацетамид», «гидроксibenзойная кислота»

IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate

1. Алцыбеева А. И., Левин С. З. Ингибиторы коррозии металлов. Ленинград, Химия, 1968, р. 55, 85
2. Прокофьева Г. Н., Путивальский В. В., Винарчик Я. Об увеличении срока службы оборудования в замкнутых системах водоснабжения. Вестник Киевского политехнического института, 1981, № 18, р. 52-53
3. Балезин С. А. Ингибиторы коррозии и их применение. Ленинград, 1958, р. 13
4. Богатырева Е. В., Балезин С. А. Салицилат натрия как замедлитель коррозии стали в нейтральных средах. Журнал прикладной химии, 1959, т. 32, № 5, р. 1071-1076

5. Abdallah M., Asghar Basim H., Zaafarany I., Fouda A.S. The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric acid solution using some phenolic compounds. International Journal of Electrochemical science, 2012, 7, p. 282-304 (regăsit în Internet la 2014.11.03 URL:<<http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/7010282.pdf>>)

V. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A, D	Алцыбеева А. И., Левин С. З. Ингибиторы коррозии металлов. Ленинград, Химия, 1968, p. 85	1
A, D	Алцыбеева А. И., Левин С. З. Ингибиторы коррозии металлов. Ленинград, Химия, 1968, p. 55	1
A, D	Прокофьева Г. Н., Путивальский В. В., Винарчик Я. Об увеличении срока службы оборудования в замкнутых системах водоснабжения. Вестник Киевского политехнического института, 1981, № 18, p. 52-53	1
A, D	RU 2413038 C1 2011.02.27	1
A, D	Балезин С. А. Ингибиторы коррозии и их применение. Ленинград, 1958, p. 13	1
A, D, C	Богатырева Е. В., Балезин С. А. Салицилат натрия как замедлитель коррозии стали в нейтральных средах. Журнал прикладной химии, 1959, т. 32, № 5, p. 1071-1076	1
A	US 4304707 A 1981.12.08	1
A	RU 2360939 C2 2009.07.10	1
A	JPS 62156278 A 1987.07.11	1
A	US 5085793 A 1992.02.04	1
A	US 5264155 A 1993.11.23	1
A	GB 1296015 A 1972.11.15	1
A	GB 1238205 A 1971.07.07	1
A	EP 0037442 A1 1981.10.14	1
A	WO 0210179 A1 2002.02.07	1
A	RU 2453632 C2 2012.06.20	1
A	SU 1540328 A1 1999.12.10	1
A	SU 1596698 A1 1999.11.27	1
A	Abdallah M., Asghar Basim H., Zaafarany I., Fouda A.S. The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric acid solution using some phenolic compounds. International Journal of Electrochemical science, 2012, 7, p. 282-304 (regăsit în Internet la 2014.11.03 URL:< <a href="http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/7010282.pdf">http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/7010282.pdf</a> >)	1
A	MD 307 Y 2010.12.31	1
A	MD 4245 B1 2013.07.31	1

**\* categoriile speciale ale documentelor citate:**

A – document care definește stadiul anterior general	T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria pe care se bazează invenția
--	---

<b>X</b> – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	<b>E</b> – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată
<b>Y</b> – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	<b>D</b> – document menționat în descrierea cererii de brevet
<b>O</b> - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	<b>C</b> – document considerat ca cea mai apropiată soluție
	<b>&amp;</b> – document, care face parte din aceeași familie de brevete
<b>P</b> - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	<b>L</b> – document citat cu alte scopuri
Data finalizării documentării 2014.11.10	
Examinator	LEVIȚCHI Svetlana